

Foreign Priority Document for

10/009, 216

PCT/JP01/01135

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

16.02.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月28日

REC'D 02 MAR 2001

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-089936

出 願 人
Applicant(s):

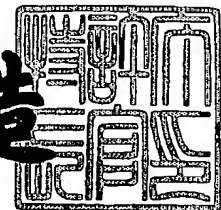
日本碍子株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 2月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3003330

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03230

【提出日】 平成12年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】

H01M 10/36

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社
内

【氏名】 楊 立

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社
内

【氏名】 吉田 俊広

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】要約書 Ⅰ

【包括委任状番号】9001231

【ブルーフの要否】要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、

3次元型シロキサン化合物が含まれていることを特徴とするリチウム二次電池

【請求項 2】 電池容量が2 A h 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 車載用電池であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 エンジン起動用に用いられることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、サイクル特性及び信頼性に優れたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、近年、携帯型の通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として、広く用いられるようになってきている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高まる中、リチウム二次電池は、自動車業界においては電気自動車やハイブリッド電気自動車用のモータ駆動用バッテリーとして、また、電力業界においては夜間

電力の保存による電力の有効利用手段として、それぞれ期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の実用化が急務とされている。

【0003】 リチウム二次電池には、一般的に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物等が、負極活物質としてハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料がそれぞれ用いられる。また、このような材料を用いたリチウム二次電池の反応電位は約4.1Vと高く、このため非水電解液として、従来の二次電池のような水系非水電解液を用いることができない。そこで、リチウム二次電池の非水電解液としては、有機溶媒にリチウムイオン (Li^+) 電解質たるリチウム化合物を溶解した非水電解液が用いられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、非水電解液の原料となる有機溶媒には、製造段階からコンタミとして微量であるが水分が混在していることが常である。また、電池を構成する各種の材料や部品、例えば、電極活物質粉末や集電基板（金属箔）、金属端子、電池ケース等は、一般的には通常の大気雰囲気において保存されるため、それら材料や部品の表面に吸着していた水分が、電池を作成し終えた時点で、非水電解液に入り込むことがあり得る。

【0005】 このような水分が非水電解液中に存在していると、水分により電解質が分解し、酸性物質やガス等が発生する危険性が高くなり、結果的に充放電サイクル特性（充放電の繰り返しによる電池容量変化特性を指す。以下、「サイクル特性」という。）が劣化し、電池寿命が短くなる問題が生ずる。

【0006】 例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) は、有機溶媒に溶解して高い電導度を示すために、電解質として最も注目されているが、 LiPF_6 を用いた場合には、有機溶媒中に水分が存在するとフッ化水素酸 (HF) が発生する。このHFは電池容器や集電体の金属材料を溶解・腐食させ、また、正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させる。更に負極活物質表面に金属を含んだ悪質なSEI (Solid Electrolyte Interface) 層を形成して Li^+ の作用を阻害する等して、電池劣化の原因となることが知られている。このような電池特性の劣化は、充放電を繰り返すサイクル運転において顕著に現れ、二次電池の致命的欠陥となる。

【0007】　そこで、特開平8-78053号公報には、非水電解液中に、分子構造内に、 $(-Si-O-Si-)$ のシリコン骨格を含んだ、1次元構造である直鎖状ポリシロキサン化合物を添加することで、電流特性を向上させ、サイクル特性の向上が図られる旨開示している。しかし、この方法では、添加物が直鎖状のものであることから、電解液中において不安定であり、また、高分子であることから、その物性にはばらつきがでることになる。しかも、この添加物を含ませたりチウム二次電池は、その充放電を繰り返す使用時において、電池自体が高温になった場合には、低分子量のものから分子鎖が切れてしまうので、添加剤としての効果は失われ、逆に電池反応の障害物となる。従って、高出力性及び長期サイクル特性において高性能を必要とする電気自動車等の用途には全く適さない。

【0008】

【課題を解決するための手段】　本発明は上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電解液や電池部材等に含まれている水分を発生原因物質として、結果的に電極体や非水電解液に含まれることとなるHFを不活性化することにより、電池反応の障害を抑制して、サイクル特性及び信頼性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】　即ち、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、3次元型シロキサン化合物が含まれていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0010】　本発明のリチウム二次電池においては、後述する化合物に導電助剤となるアセチレンブラック等の電子伝導性粒子が分散されていることも好ましい。このような当該化合物は、電池反応に寄与することなく、しかも導電助剤を添加することにより内部抵抗の上昇は抑えられ、良好なHFの反応抑制剤となる。

【0011】　本発明のリチウム二次電池は、電池容量が2Ah以上の大型電池に好適に採用される。また、車載用電池として好適に採用され、高出力を必要と

するエンジン起動用電源、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0012】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン (Li^+) を生ずるリチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたものであって、その非水電解液の劣化による電池反応の阻害を抑制することによりサイクル特性の向上を図ったものである。以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明が以下の実施形態に限定されないことはいうまでもない。

【0013】 本発明のリチウム二次電池は、正極板2、負極板3、セパレータ4及び非水電解液の少なくともいずれかに、3次元型シロキサン化合物が含まれるようにする。ここで、「当該化合物が含まれる」とは、当該化合物の添加された非水電解液が、電極板2・3やセパレータ4に含浸されることにより、当該化合物が電極板2・3やセパレータ4に含まれることとなる場合や、電極板2・3やセパレータ4に予め塗布された当該化合物が、非水電解液を充填した際に非水電解液中に移動して非水電解液にも含まれることとなる場合を含むものである。

【0014】 本発明のリチウム二次電池においては、この化合物を含める方法として、(1) 正極板、及び／又は、負極板を構成する電極活物質粒子の表面に分散、または被覆されている、(2) セパレータ表面に分散されている、(3) 微細粉末化して非水電解液中に懸濁分散されている、の少なくともいずれかの方法を用いることができる。従って、これらの手段を複数併用することも、また、可能である。

【0015】 具体的には、電極板2・3に当該化合物を含ませる方法としては、電極板2・3を、可溶性溶剤に溶かした当該化合物剤に浸漬する方法（ディッピング）や、スプレーや刷毛塗り等の方法を用いて電極板2・3に当該化合物を塗布する方法を挙げることができ、いずれの場合であっても、当該化合物を含ませて後に乾燥し、その後の電極体の作製に供する。セパレータ4表面に分散、あるいは固着させるにも、同様の方法を用いることができ、また、電解液については、当該化合物を重力沈降しない程度にまで微細粉末化して均一に当該化合物を含ませることも可能である。

【0016】 ここで、非水電解液として、予め当該化合物を添加したものをを用いる方法が最も好適に採用される。この場合には、電池の組立作業工程も当該化合物の添加混合工程が増えるのみであって作業も容易であるといった利点がある。

【0017】 すなわち、電池内に充填する電解液として、後述する電解質を所定の有機溶媒に溶解してなる一般的な非水電解液に、更に、HFトラップ剤として、当該化合物を添加したものをを用いる。当該化合物の添加により、内部電極体を電池へ挿入する前には非水電解液中の水分から発生したHF濃度を低下させることが可能である。また、内部電極体を電池へ挿入した後においては、電極板等に吸着していた水分から発生したHFの除去が容易に行われることとなる。このことにより、HFによる金属腐食等の抑制及び悪質なSEI生成の抑制にも寄与し、サイクル特性の向上が図られると考えられる。

【0018】 さて、本発明に用いることができる3次元型シロキサン化合物としては、具体的には、1-アリル-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1-(3-クロロプロピル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、エチル-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン-1-ウンデカノエイト、1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタシクロヘキシトリシクロ[7. 3. 3. 1^{5,11}] ヘプタシロキサン-3, 7, 14-トリオール、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-ヘプタシクロペンチル-15-[2-(ジフェニルフォスフィノ)エチル]ペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-ヘプタシクロペンチル-15-グリシジルペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロキサン、3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}] オクタシロ

キサナー１－ブチロニトリル、３，５，７，９，１１，１３，１５－ヘプタシクロペンチルペンタシクロ〔９．５．１．１^{3,9}．１^{5,15}．１^{7,13}〕オクタシロキサナー１－オール、３－（３，５，７，９，１１，１３，１５－ヘプタシクロペンチルペンタシクロ〔９．５．１．１^{3,9}．１^{5,15}．１^{7,13}〕オクタシロキサナー１－イル）プロピルメタクリレート、１，３，５，７，９，１１，１４－ヘプタシクロペンチルトリシクロ〔７．３．３．１^{5,11}〕ヘプタシロキサナーエンドー３，７，１４－トリオール、１，３，５，７，９，１１，１３－ヘプタシクロペンチル－１５－ビニルペンタシクロ〔９．５．１．１^{3,9}．１^{5,15}．１^{7,13}〕オクタシロキサン、１－ヒドリド－３，５，７，９，１１，１３，１５－ヘプタシクロペンチルペンタシクロ〔９．５．１．１^{3,9}．１^{5,15}．１^{7,13}〕オクタシロキサン、メチル－３，５，７，９，１１，１３，１５－ヘプタシクロペンチルペンタシクロ〔９．５．１．１^{3,9}．１^{5,15}．１^{7,13}〕オクタシロキサナー１－プロピオネート、１－〔２－（５－ノルボルネン－２－イル）エチル〕－３，５，７，９，１１，１３，１５－ヘプタシクロペンチルペンタシクロ〔９．５．１．１^{3,9}．１^{5,15}．１^{7,13}〕オクタシロキサン、１，３，５，７，９，１１，１３，１５－オクタキス（ジメチルシリロキシ）ペンタシクロ〔９．５．１．１^{3,9}．１^{5,15}．１^{7,13}〕オクタシロキサン、１，３，５，７，９，１１，１３，１５－オクタビニルペンタシクロ〔９．５．１．１^{3,9}．１^{5,15}．１^{7,13}〕オクタシロキサンが好適である。これは環状構造を有していることから電解液に安定であり、かつ高い Li^+ 導電性を示すものであり、当該化合物として好適に用いられる。

【００１９】　ここで、本発明において、３次元型シロキサン化合物がHFを不活性化する機構を説明する。

本発明における電解液は、水分を含まない非水電解液を用いているが、電池を組み立てた際、電池部材等に付着している水分を完全に取り除くことができないために、その電解液中には水分が微量ながら存在することとなる。そして、その水分により電解液が分解し、電解液及び電解質が分解し、HFやガス（ CO_2 ）等が発生する。

【００２０】　このとき発生したHFは、電池容器や集電体の金属材料を溶解・

腐食させるとともに、正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させ、金属原子を含んだ悪質なSEI生成を誘導する。なお、電解質の水による分解は、電池が高温であるほど反応は促進され、その分解は進むことになる。SEIの生成反応は発熱反応であることから、この熱により電解質の水による分解が促進され、更にHFが生成されることになる。

【0021】　そこで、本発明においては、当該化合物において、ルイス塩基性を示す原子、すなわち、非共有電子対を有し電子供与性を示すO原子が、空の電子軌道を有するHFと配位的に結合してHFを当該化合物の分子構造内に固定化する。これにより、電池内のHFは不活性化され、HFによる影響を抑制することが可能となる。このことにより、電池が充放電を繰り返す中、電池自体が高温になった場合でも、当該化合物がHFを固定化していることにより、悪質なSEIの生成が抑制される。

【0022】　特に、本発明における化合物は、3次元構造をもち、かつ高分子量であること及び多くの環状構造を有していることから、高温においても電解液中において安定的に存在することができる。また、分子構造的に単位体積当たりのO原子の数が多いことから、効率的にHFを捕獲・固定することができる。しかも、当該化合物が有する5員環構造は、 Li^+ のイオン半径よりもかなり大きく、その移動を阻害することはない。よって、本発明における3次元シロキサン化合物は、リチウム二次電池におけるサイクル特性向上の添加剤として確実に効果を発揮することになる。

【0023】　本発明において、当該化合物には、アセチレンブラック等の電子伝導性粒子が分散されていてもよい。このことにより、電導度を上げ、内部抵抗の上昇を防ぐことができる。

【0024】　本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン(Li^+)を生ずるリチウム化合物を電解質として用いた非水電解液を用いたものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

【0025】　リチウム二次電池の心臓部とも言える電極体の一つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成型し

たセパレータを挟んだ単セル構造である。

【0026】 コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる電極体の1つの構造は捲回型である。図1の斜視図に示されるように、捲回型電極体1は、正極板2と負極板3とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して正極板2と負極板3とが直接に接触しないように巻芯13の外周に捲回して構成される。正極板2及び負極板3（以下、「電極板2・3」と記す。）に取り付けられている電極リード5・6の数は最低1本あればよく、複数の電極リード5・6を設けて集電抵抗を小さくすることもできる。

【0027】 電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図2に示すように、積層型電極体7は、所定形状の正極板8と負極板9とをセパレータ10を挟み交互に積層したもので、1枚の電極板8・9に少なくとも1本の電極リード11・12を取り付ける。電極板8・9の使用材料や作成方法等は、捲回型電極体1における電極板2・3等と同様である。

【0028】 次に、捲回型電極体1を例に、その構成について更に詳細に説明する。正極板2は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ（網）を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）やコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助剤として加えられる。

【0029】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作成したスラリー或いはペーストを、ロールコート法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要な応じてプレス処理等が施される。

【0030】 負極板3は、正極板2と同様にして作成することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカー

ボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0031】 セパレータ4としては、マイクロポアを有する Li^+ 透過性のポリエチレンフィルム(PEフィルム)を、多孔性の Li^+ 透過性のポリプロピレンフィルム(PPフィルム)で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、 Li^+ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0032】 この電極板2・3とセパレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。このとき、図1に示されるように、電極体1の一端面に一方の電極の電極リードが配置されるように電極リード5・6をそれぞれ取り付けたら、電極リード5・6間の接触を防止することができ、好ましい。

【0033】 電池の組立に当たっては、先ず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード5・6との導通を確保しつつ、作製された電極体1を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドする。その後、非水電解液を含浸させた後に、電池ケースを封止することで電池が作製される。

【0034】 次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、プロピレンカーボネート(PC)といった炭酸エステル系のものや、γ-ブチロラクチン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

【0035】 このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質として

は、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) やホウフッ化リチウム (LiBF_4) 等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム (LiClO_4) といったリチウムハロゲン化合物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。特に、酸化分解が起こり難く、非水電解液の導電性の高い LiPF_6 を用いることが好ましい。

【0036】

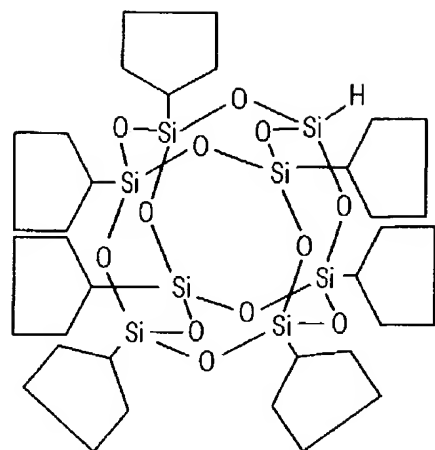
【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1、比較例1)

実施例1及び比較例1に係る電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4重量%ほど添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて作製した正極剤スラリーを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約 $100\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した正極板2と、これと同様の方法に加え、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面にそれぞれ約 $80\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した負極板3とを用いて捲回型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとDECの等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液に、下記化学式(1)で表される当該化合物である、1-ヒドライド-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]オクタシロキサン、を外比で、0.1質量%ほど添加したものをを用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 10Ah であった。

【0037】

【化1】



(I)

【0038】 また、サイクル試験は、図3に示される充放電サイクルを1サイクルとして、これを繰り返すことにより行った。即ち、1サイクルは放電深度50%の充電状態の電池を10C（放電レート）相当の電流100Aにて9秒間放電した後18秒間休止し、その後70Aで6秒間充電後、続いて18Aで27秒間充電し、再び50%の充電状態とするパターンに設定した。なお、充電の2回目（18A）の電流値を微調整することにより、各サイクルにおける放電深度のずれを最小限に止めた。また、この耐久試験中の電池容量の変化を知るために、適宜、0.2Cの電流強さで充電停止電圧4.1V、放電停止電圧2.5Vとした容量測定を行い、所定のサイクル数における電池容量を初回の電池容量で除した値により相対放電容量を求めた。

【0039】

（評価）

図4から分かるように、本発明に係る実施例1の電池は、20000回のサイクル試験において、82%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例1よりも良好なサイクル特性を発揮した。これは、ルイス塩基性を示す原子を含んだ当該化合物が、電解液中のHFを不活性化した結果、サイクル寿命が向上したものと考えられる。

【0040】 ここで、実施例1及び比較例1に係る電池は、上記の方法により

、電池ケース内に当該化合物を含ませて調整した種々の電池構成部材を用いて作製した。また、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで十分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。

【0041】

(実施例2、比較例2)

実施例2及び比較例2にかかる電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤たるアセチレンブラックとバインダたるポリフッ化ビニリデンを重量比で、50:2:3の比で混合したものを正極材料とし、その正極材料0.02gを $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で直径20mmφの円板状にプレス成形して作製した正極板と、カーボンを負極板として用いてコインセル型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとDECの等容量混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分(H_2O)を1000ppm程添加し、また、実施例1と同じ化合物である、1-ヒドリド-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロベンチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,15}. 1^{7,13}]オクタシロキサン、を、500ppm程添加し、電解質として LiPF_6 を1mol/lの濃度となるように溶解した溶液を用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約1.3mAであった。

【0042】 次に、コインセル型電池におけるサイクル試験について説明する。本発明においては、作製したコインセルを、正極活物質の容量に応じて、1C相当の電流1.3mAで電圧4.1Vになるまで充電後、続いて一定電圧でトータル3時間の充電を行い、同じく1C相当の電流1.3mAの一定電流にて放電し、電圧が2.5Vになるまで放電させるパターンに設定し、この充放電サイクルを1サイクルとして、これを繰り返すことにより試験を行った。なお、図5に示す相対放電容量(%)は、下記の数1を用いて計算したものである。

【0043】

【数1】

相対放電容量(%) = 各サイクルにおける放電容量 / 初回放電容量

【0044】

(評価)

図5から分かるように、本発明に係る実施例2の電池は、100回のサイクル試験において、91%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例2よりも極めて優れたサイクル特性を発揮した。このように意図的に水分を加えた実施例において検証したことにより、本発明により開示された化合物が、重要な電池特性であるサイクル寿命において優れた効果を発揮することが明確に実証されたこととなる。

【0045】 ここで、実施例2及び比較例2に係る電池は、捲回型電極体の場合と同じく、上記の方法により、電池ケース内に当該化合物を含ませて調整した種々の電池構成部材を用いて作製した。また、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで十分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。

【0046】 なお、エンジン起動用電池、電気自動車等のモータ駆動用電池においては、発進時や加速時、登坂時等に大電流の放電が必要とされ、このときには電池温度の上昇が起こる。しかし、本発明の化合物を添加した非水電解液等を用いた場合には、電池温度が上昇した場合であっても、捕獲されたHFが、再び遊離して非水電解液中に溶け込むことが起こりがたいために、サイクル特性良好な維持が図られる。

【0047】 以上、本発明について、主に捲回型電極体を用いた場合を例に説明してきたが、本発明は電池構造を問うものでないこというまでもない。ここで、少容量のコイン電池では、電池自体が小さいために、その部品の作製、保管並びに電池組立を不活性ガス雰囲気で行う等、水分管理が容易である。しかし、前述した捲回或いは積層型の内部電極体1・7を用いる容量の大きい電池の作製に当たっては、例えば、集電基板への電極活物質の塗工は比較的大規模な装置を用いる必要もあり、室内であっても外気と同様の雰囲気で行われ、特に水分管理を行う恒温恒湿室であっても完全に水分を除去した環境で作製されることは、製造コストの点から、現実的に考えがたい。

【0048】 従って、本発明は、製造工程での水分管理が容易でない電池容量

の大きな電池には好適に採用される。具体的には、捲回型或いは積層型の電極体 1・7 が用いられる電池容量が 2 Ah 以上のものに好適に採用される。電池の用途も限定されるものではないことはいうまでもないが、高出力、低内部抵抗と優れたサイクル特性が要求される車載用大容量電池として、エンジン起動用、又は電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用に特に好適に用いることができる。

【0049】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のリチウム二次電池によれば、当該化合物のルイス塩基性を示す原子が HF を不活性化することにより、電池内の腐食及び悪質な SEI 層の生成を抑制することから、電池反応の阻害を抑制することができる。この結果、本発明におけるリチウム二次電池は、特に高温におけるサイクル特性及び信頼性の向上が図られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

【図 2】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

【図 3】 サイクル試験における充放電パターンを示すグラフである。

【図 4】 実施例 1 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

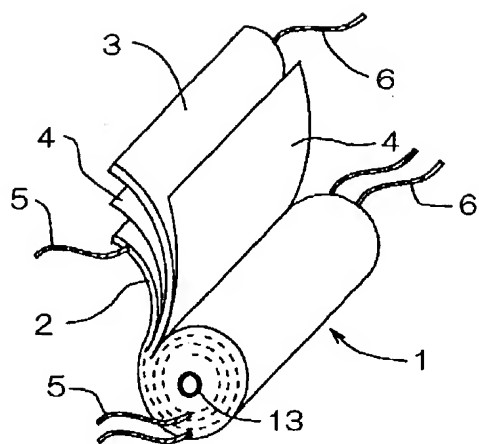
【図 5】 実施例 2 のサイクル試験の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

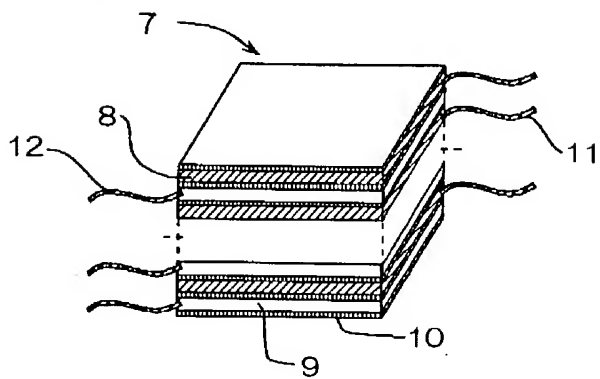
1 … 捲回型電極体、2 … 正極板、3 … 負極板、4 … セパレータ、5 … 電極リード、6 … 電極リード、7 … 積層型電極体、8 … 正極板、9 … 負極板、10 … セパレータ、11 … 電極リード、12 … 電極リード、13 … 巻芯。

【書類名】 図面

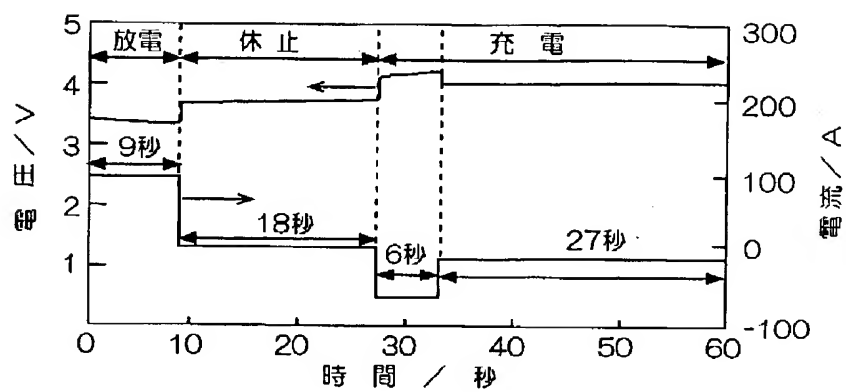
【図 1】



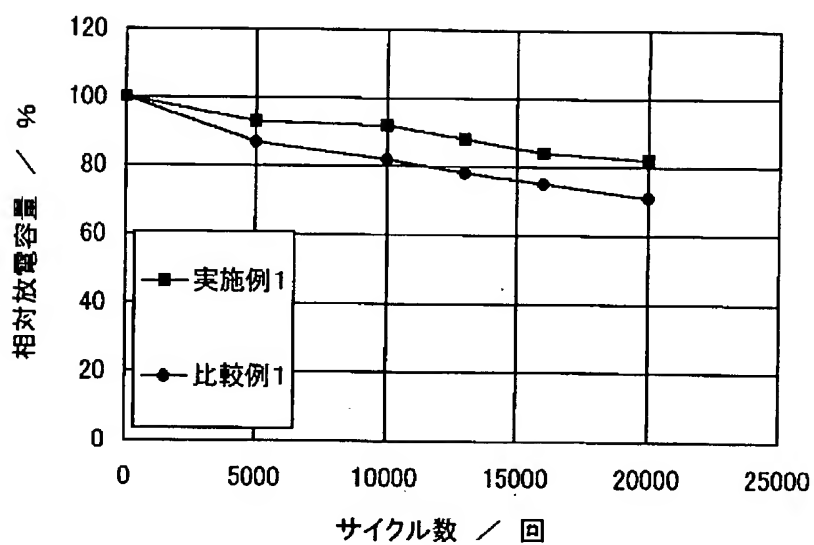
【図 2】



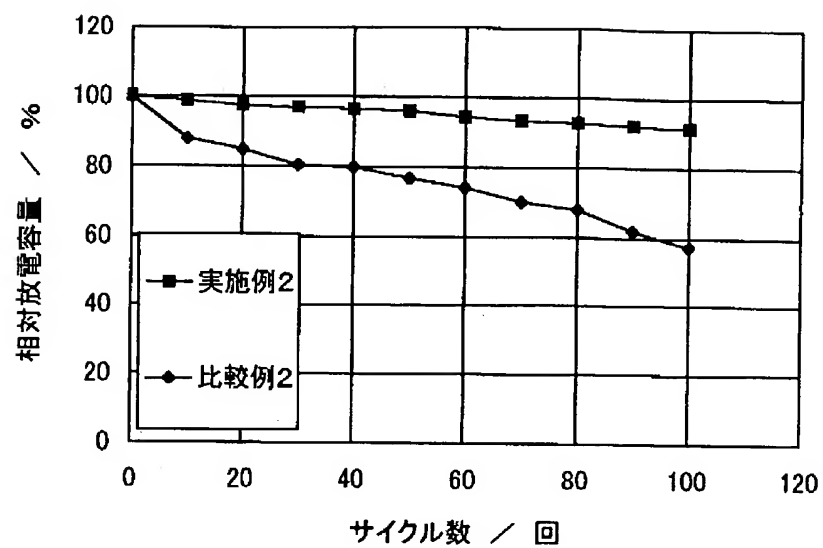
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水液電解液中のHFの影響を抑えることで、非水電解液の劣化を抑制し、サイクル特性を改善したリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板2と負極板3をセパレータ4を介して、捲回若しくは積層してなる電極体1を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池である。正極板2、負極板3、セパレータ4、非水電解液の少なくともいずれかに、3次元型シロキサン化合物を含ませた。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 0 6 4

19900824

新規登録

5 9 8 1 7 1 0 4 7

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

日本碍子株式会社